

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-265858

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.CI.

G02F 1/1333  
C09K 19/38

(21)Application number : 05-055586

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 16.03.1993

(72)Inventor : IGARASHI SATOSHI  
UCHIYAMA AKIHIKO  
KIN TATSUICHIRO  
NAKATANI KENJI

## (54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY FILM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the liquid crystal display film of a high polymer dispersion type which is simple in structure and can be driven with a low voltage.

**CONSTITUTION:** This liquid crystal display film has a liquid crystal layer 30 of the high polymer dispersion type clamped by transparent electrode layers 21 and 22. The liquid crystal layer 30 is produced by curing a liquid mixture contg. a high polymer formable monomer liquid mixture, a polynm. initiator and a liquid crystal. The liquid mixture contg. 1 to 20wt.% polymerizable multifunctional monomer is used for the high polymer formable monomer liquid mixture at this time. The monomer having alkyl side chains free from polymerizable functional groups at 10 to 60% in the molecules of the entire part as the ratio of the total sum of atomic weight is used as the polymerizable multifunctional monomer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-265858

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 2 F 1/1333  
C 0 9 K 19/38

識別記号 庁内整理番号  
9017-2K  
9279-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-55586  
(22)出願日 平成5年(1993)3月16日

(71)出願人 000003001  
帝人株式会社  
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
(72)発明者 五十嵐 聰  
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内  
(72)発明者 内山 昭彦  
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内  
(72)発明者 金 辰一郎  
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内  
(74)代理人 弁理士 前田 純博

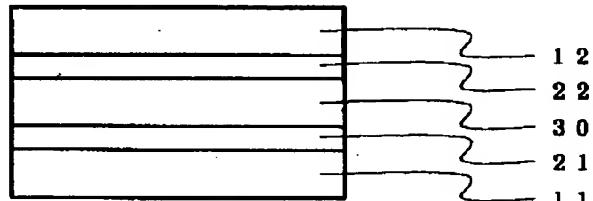
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶表示膜

(57)【要約】

【目的】構造が容易で低電圧で駆動できる高分子分散型の液晶表示膜を得る。

【構成】液晶表示膜は、透明電極層21と22に挟持された、高分子分散型の液晶層30を備える。この液晶層30は、高分子形成性モノマー混合液と重合開始剤および液晶とを少なくとも含有する混合液を硬化させて作製される。その際に高分子形成性モノマー混合液には、重合性多官能モノマーを1~20重量%含有するものを用いる。かつこの重合性多官能モノマーには、重合性官能基の無いアルキル側鎖を、原子量の総和の比率として全体の分子中に10~60%持つものを用いる。



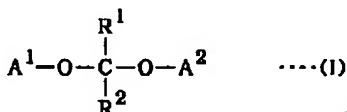
1

2

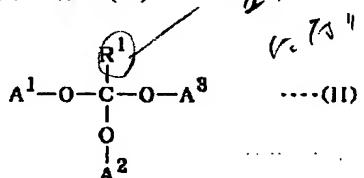
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明な電極層に挟持された液晶層を備え、液晶層は、高分子形成性モノマー混合液と重合開始剤および液晶とを少なくとも含有する混合液を硬化させて、高分子樹脂中に液晶分子を滴状あるいは3次元網目状に分散させた高分子分散型の液晶層であり、電極層に印加する電圧に応じて液晶層中で光が散乱する状態と透過する状態とが変化する液晶表示膜において、高分子形成性モノマー混合液は重合性多官能モノマーを1～20重量%含有するものであり、かつ重合性多官能モノマーは重合性官能基の無いアルキル側鎖を、原子量の総和の比率として全体の分子中に10～60%持つものであることを特徴とする液晶表示膜。

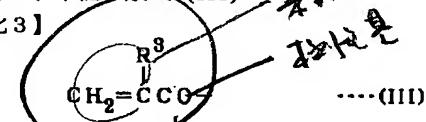
【請求項2】重合性多官能モノマーは、下記一般式(I)  
【化1】



あるいは下記一般式(II)



(ただし式中のR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は水素原子、または熱あるいは光によって重合する官能基を持たず、かつ総炭素原子数が1～30のアルキル基を示す。さらに式中のA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基をR<sup>3</sup>で示したときに、下記一般式(III)）



で表される(メタ)アクリロイル基を含み、かつ総炭素原子数が3～20の炭化水素基を示す。)で表される2または3官能の(メタ)アクリロイル系モノマーであることを特徴とする請求項1記載の液晶表示膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶表示膜に関し、さらに詳しくは、高分子樹脂中に液晶分子を滴状あるいは3次元網目状に分散させた高分子分散型の液晶層を、2つの電極層で挟んだ構造を持ち、電極層への電圧の印加に応じて液晶層が透明、不透明に変化しうる液晶表示膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶分子をマイクロカプセル化した後、

そのカプセルを液晶滴として樹脂層中に分散させた高分子分散型の液晶層の技術が、既にファーガソンらにより提案され(米国特許明細書第4435047号)、あるものは実用に供されている。ただしこの方法においては、マイクロカプセル化する行程を含むため生産行程が煩雑となる。一方、ケント大学からは、特表昭61-502128号公報および特表昭63-501512号公報において示されたような、熱硬化性樹脂と液晶分子の混合液からの相分離によって液晶微小滴を熱硬化性樹脂マトリックス中に分散させて高分子分散型の液晶層を形成する技術が提案されている。

【0003】こうした高分子分散型の液晶層では、電圧無印加時にはその中の液晶滴によって光が散乱されて不透明性が生じ、一方電圧印加時には液晶滴内の液晶分子の配向によって透明性が生じる。これを利用して、情報の表示が可能な液晶表示膜を得ることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の高分子分散型の液晶表示膜では、液晶を配向させるために100V程度の交流電圧を必要としている。こうした印加電圧が高いという点は、表示素子用途にとって重大な欠点である。そして表示素子として用いるときには、その駆動回路の設計や表示画質向上のためにも、低電圧で駆動できる液晶表示膜が望まれている。

【0005】本発明はかかる課題を解決して、構造が容易で、かつ低電圧で駆動できる高分子分散型の液晶表示膜を得ることを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる液晶表示膜は、少なくとも一方が透明な電極層に挟持された液晶層を備え、液晶層は、高分子形成性モノマー混合液と重合開始剤および液晶とを少なくとも含有する混合液を硬化させて、高分子樹脂中に液晶分子を滴状あるいは3次元網目状に分散させた高分子分散型の液晶層であり、電極層に印加する電圧に応じて液晶層中で光が散乱する状態と透過する状態とが変化する液晶表示膜において、高分子形成性モノマー混合液は重合性多官能モノマーを1～20重量%含有するものであり、かつ重合性多官能モノマーは重合性官能基の無いアルキル側鎖を、原子量の総和の比率として全体の分子中に10～60%持つものであることを特徴としている。

【0007】本発明はこれによって、そのような側鎖を持たない直鎖状の重合性多官能モノマーを、同一重量%含有する高分子形成性モノマー混合液を使用したものと比べて、液晶表示膜の駆動電圧を低くすることができる。

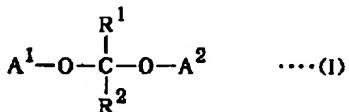
【0008】こうした本発明における液晶層は、高分子形成性モノマー混合液と重合開始剤および液晶を少なくとも含有する混合液を、基板上等に形成した電極層間に挟持した後、活性光線照射および/または加熱によって

高分子形成性モノマーを重合硬化させることで作製することができる。このとき少なくとも一方の電極層や基板等は、透明な物を用いる。

【0009】そして本発明の効果をより得るために、上述の重合性多官能モノマーとして、下記の一般式(I)あるいは一般式(II)で表される2または3官能の(メタ)アクリロイル系モノマーであることがより好ましい。

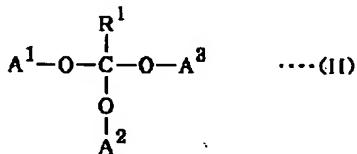
【0010】

【化4】

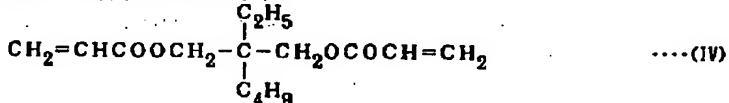


【0011】

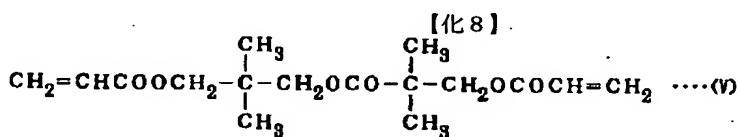
【化5】



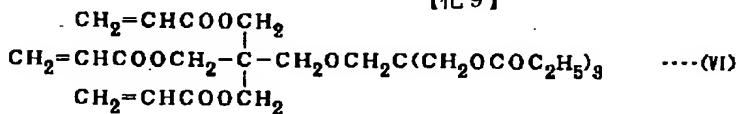
【0012】ただし式中のR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は水素原子、または熱あるいは光によって重合する官能基を持たず、かつ



【0018】



【0019】



【0020】もちろんこれに限定されることはなくまた、これ以外の重合性モノマーである、界面活性を持ち、液晶滴形成を向上する効果を持つモノマーや、樹脂の屈折率を液晶とマッチングさせるためのフッ素系重合性モノマーなどを適量混合して、本発明の高分子形成性モノマー混合液としてもよい。

【0021】本発明における重合開始剤とは、高分子形成性モノマー混合液を硬化させる際に、活性光線例えば紫外線を照射して硬化させるものや、加熱して硬化させるものを用いることができる。

【0022】ここで活性光線を照射して硬化するための重合開始剤としては、例えばアセトフェノン系やベンゾ

総炭素原子数が1~30のアルキル基を示す。こうしたアルキル基としては、(メタ)アクリロイル基やアリル基、ビニル基などを用いることができる。またこのアルキル基には、N、O、F、Si、P、S、Cl、Br、I等を構成元素として含んでも良い。

【0013】さらに式中のA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は、水素原子またはメチル基をR<sup>3</sup>で示したときに、下記一般式(III)

【0014】

【化6】



【0015】で表される(メタ)アクリロイル基を含み、かつ総炭素原子数が3~20の炭化水素基を示す。またこの炭化水素基には、N、O、F、Si、P、S、Cl、Br、I等を構成元素として含んでも良い。

【0016】こうした一般式(I)あるいは(II)で表わされる(メタ)アクリロイル系モノマーの具体例としては、下記の一般式(IV)、一般式(V)、あるいは一般式(VI)のものをあげることができる。

【0017】

【化7】

【化8】



【化9】



イン系等の光重合開始剤(メルク社製「ダロキュア1173」あるいはチバガイギー社製「イルガキュア651」「イルガキュア907」など)が挙げられる。また加熱して硬化するための重合開始剤としては、例えばパーオキシエステル系やパーオキシカーボネート系等の熱重合開始剤(日本油脂社製「パープチルPV」「パーソイルTCP」など)が挙げられる。こうした重合開始剤としては、これらに限定されること無く、増感剤、連鎖移動剤、染料等を添加することもできる。またこうした重合開始剤の使用量は、高分子形成性モノマー混合液総量に対して、通常0.1~5重量%程度が望ましい。

【0023】本発明の液晶表示膜は、樹脂中に分散した

微小な液晶相による光の散乱と液晶分子のランダムな配向によって不透明状態を出現させる。こうした微小な液晶相の平均的大きさは、可視光の波長より大きな0.8 μm以上の平均直径を有することが好ましい。ここで述べる微小な液晶相とは、樹脂中に孤立した滴状の液晶滴はもちろん、数個ないし数10個の液晶滴が互いにその一部で連結し、液晶相が連続して3次元網目状に分散したものも含む。また液晶分子のランダムさから不透明性を得るためにには、通常光屈折率と異常光屈折率の屈折率差が大きいほど良い。さらに低電圧での液晶配向を促すためには、液晶の正の誘電率異方性が大きいほど良い。

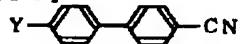
【0024】かかる点を考慮して、液晶相を構成する液晶成分としては、正の誘電異方性が高く、かつ可視光波長領域での通常光屈折率と異常光屈折率の屈折率差が、0.2以上のシアノビフェニル系の液晶成分が好適に使用される。もちろん、これに限定されるものではなく、トラン系やピリミジン系、あるいはフェニルシクロヘキサン系などの液晶も用途に応じて選択される。

【0025】ところで、樹脂と液晶を混ぜて塗工した液晶層では、電圧印加の有無により何らかの光学的变化を示すことができる。しかしながら良好なON-OFF特性、すなわち電圧印加時の透過率が高くかつ電圧無印加時には透過率が低い、例えば電圧印加20Vの時に透過率が70%以上を示し、電圧無印加の時には透過率が10%以下を示すような液晶構成体を得るためにには、液晶と樹脂の最適な組み合わせが必要である。

【0026】このような本発明において、(メタ)アクリロイル系樹脂中に分散される液晶としては、下記一般式(VII)や一般式(VIII)で表わされるシアノビフェニル系化合物を含む液晶が望ましい。

#### 【0027】

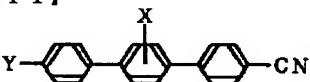
##### 【化10】



....(VII)

#### 【0028】

##### 【化11】



....(VIII)

【0029】ただし式中、Xは水素あるいはF、Cl、Br、Iのハロゲン等を示す。またYは炭素数1~12のアルキルまたはアルコキシ基を示す。これらの化合物は、2種以上を組み合わせて使用しても良い。こうした液晶としては、例えばE-8液晶、BL007液晶(マルク社)を挙げることができる。

【0030】本発明の液晶層中のシアノビフェニル系化合物を含む液晶相は、高分子形成性モノマー混合液にシアノビフェニル系化合物を含む液晶を、液晶成分が好ましくは50重量%以上、80重量%以下になるように混合しこれを塗工液とすることで、0.8μm以上の平均

直径を有する液晶相として得ることができる。

【0031】液晶成分が50重量%未満では、(メタ)アクリロイル系モノマー中に溶解した液晶分子がモノマーの硬化中に相分離して形成される液晶滴の径が小さく、かつ密度も低い。このため良好な不透明性、すなわち遮光性が得にくくなる。

【0032】一方、80重量%を越えると、液晶成分が溶解しきれずに、硬化前から液晶ドメインを形成し、硬化によって樹脂中に含有しきれなくなった液晶成分がにじみ出すことになる。その結果微小液晶滴が形成されず、光散乱を十分に起さなくなるため、遮光性低下、電極層との密着性の低下、作業性の低下などの不都合を生じる。

【0033】このように、良好な遮光性、作業性および耐久性を持った液晶層を作製するためには、液晶成分を50重量%以上、80重量%以下とすることが好ましい。更に好ましい遮光性を得るためにには、液晶成分を60~75重量%とする。

【0034】また本発明においては、電極層を基板上に形成した上で、液晶表示膜を構成することができる。そのための基板としては、可視光波長領域において透明性に優れたポリエチレンテレフタレートフィルムのごときポリエステルフィルムが好適に用いられるが、ガラス板や他の透明高分子フィルムを用いることも可能である。

【0035】そして電極層としては、酸化インジウム膜が好ましい。これにはスズなどの不純物を少量含有しても良い。あるいは、酸化亜鉛や酸化チタンなどの金属酸化物膜、金や白金などの金属の薄膜、あるいは金属薄膜を透明導電体膜で挟んだ積層体を使用することもできる。また電極層の一方を、厚い膜厚の金属膜にすることによって反射率の高い不透明膜としても良いが、この場合はその基板も透明なものでなくても良い。こうした電極層は、基板上に公知の物理的方法、例えばスパッタリング法などを用いて、500Ω/□以下の面積抵抗、好ましくは300Ω/□以下の面積抵抗を有する電極層として設けることができる。

【0036】そして本発明の液晶表示膜は、電極層を例えればスパッタリングなどの公知の方法で基板上に設け、高分子形成性モノマー混合液とシアノビフェニル系化合物を含む液晶との混合液(塗工液)を、一方の電極層上にバーコーターを用いて均一の厚みに塗工した後、他方の電極層付き基板を電極層が液晶層に接するよう重ね合せて積層体を得、その後例えば水銀ランプを光源とする紫外線照射装置下で紫外線を該積層体に照射して高分子モノマーを硬化して製造することができる。

【0037】その際に、塗工液を均一の厚みに塗工するためには、バーコーター法以外の印刷法なども用いられる。そしてまた、紫外線照射などの方法で硬化させた液晶層は、2~30μmの厚みを有するものを用いることができる。このとき液晶層の厚みは、2つの電極層間に

電圧を印加しない状態での液晶層の不透明さと、電圧を印加したときの透明性とのかねあいで選択される。好ましくは10~20μmの厚みが用いられる。

【0038】このようにして得られる液晶表示膜は、製造が容易で、優れたON-OFF特性、すなわち20V印加時の透過率が70%以上の透明性を示し、電圧無印加時の透過率が10%以下の値を示す。すなわち透明一不透明の差が大きく、低電圧で駆動でき、表示素子として好適に利用できる。

#### 【0039】

【実施例】図1は、本発明の一実施例を示す液晶表示膜の断面概略図である。図中、11と12は透明な基板、21と22は基板11と12上に形成した透明な電極層、30は液晶分子を分散させた透明樹脂からなる液晶層である。液晶層30は、電極層21と22を形成した基板11と12によって挟持されている。

【0040】電極層21と22を形成する基板11と12としては、125μmの厚さの透明なポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた。これの基板11と12の上には、透明な電極層21と22として、スズを微量含んだ酸化インジウム膜を約20nmの厚みで、スパッタリング法により堆積した。

【0041】さらに、(メタ)アクリロイル系の高分子形成性モノマーの混合液としては、2官能モノマーの3,3-ビス(アクリロイルオキシメチル)-n-ヘプタンC9A(第一工業製薬製)を5重量%と、M113(東亜合成化学製)を95重量%混合したもの用いた。ここで用いた3,3-ビス(アクリロイルオキシメチル)-n-ヘプタンC9Aは、重合性多官能モノマーであり、ブチル基とエチル基を側鎖に持ち、かつ重合性官能基の無いアルキル側鎖を、原子量の総和の比率として全体の分子中に32%持つ。

【0042】この高分子形成性モノマー混合液に対して、重合開始剤としてチバガイギー社製のイルガキュア-651を1.0重量%添加混合した。さらにこの混合液に、スペーサーとして積水ファインケミカル(株)社製のミクロパール210(10μm径)を、0.5重量%加えた。その上で液晶成分が60重量%になるように、シアノビフェニル系化合物を含んだ液晶を混合した。ここで液晶としては、BL007(メルク社)を使用した。

【0043】こうして得た混合液を、よく攪拌し、脱気して塗工液とした。そしてこの塗工液を、一方の基板11上の電極層21上に、#20のバーコーターを用いて塗工

した。その上で他方の基板12を、電極層22が液晶塗工膜に接するように重ね合せた。そして45℃に温度コントロールした雰囲気中で、高圧水銀ランプを光源とする紫外線照射装置を用いて19mW/cm<sup>2</sup>の紫外光を約5分間照射した。この紫外光照射により、液晶塗工層は2つの電極層21と22との間で硬化し、約10μmの液晶層30を形成した。

【0044】こうして得られた液晶表示膜に、電圧を印加して透過率の特性を測定した。この透過率測定の際には、光源にはHe-Neレーザ装置を用い、光検出器には受光部の開口角が液晶表示膜面から6°になるよう設置した3mm径のフォトダイオードを用いた。また2つの電極間に印加する電圧は、0V~50Vとした。

【0045】測定結果の評価は、遮光性T<sub>0</sub>、透過率飽和値T<sub>100</sub>、駆動電圧V<sub>90</sub>によって行った。ここで遮光性T<sub>0</sub>は印加電圧0V時の透過率(%)、透過率飽和値T<sub>100</sub>は印加電圧を増加させて行ったときに透過率が飽和する値(%)、さらに駆動電圧V<sub>90</sub>は透過率がT<sub>100</sub>の90%に達するときの印加電圧(V)である。

【0046】そして本実施例の液晶表示膜については、T<sub>0</sub>=4.1%、T<sub>100</sub>=82.3%、V<sub>90</sub>=10.3Vという優れた値が得られた。

#### 【0047】

【比較例1】実施例1で使用した重合性多官能モノマーのC9Aに代えて、分子量が同一で直鎖状、すなわち側鎖を持たない2官能モノマー、n-ノニレン-1,9ジアクリレートL-C9A(第一工業製薬製)を用いた。その他、組成、作製条件、評価手段は実施例1と同じにして、評価を行った。

【0048】その結果は、T<sub>0</sub>=3.8%、T<sub>100</sub>=80.7%、V<sub>90</sub>=36.0Vという劣った値になっていた。

#### 【0049】

【発明の効果】本発明は以上説明したように、構造そして製造が容易で、かつ低電圧で駆動できる高分子分散型の液晶表示膜を得ることができる。そしてこうした液晶表示膜は、液晶シヤッター、調光材または表示材などに広く利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】液晶表示膜の断面概略図

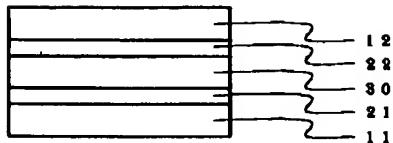
#### 【符号の説明】

11、12 基板

21、22 電極層

30 液晶層

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年8月24日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】ただし式中のR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は水素原子、また

は熱あるいは光によって重合する官能基を持たず、かつ  
総炭素原子数が1～30のアルキル基を示す。すなわち  
こうしたアルキル基としては、重合する官能基を持つ  
(メタ)アクリロイル基やアリル基、ビニル基などを用  
いることができない。またこのアルキル基には、N、  
O、F、Si、P、S、Cl、Br、I等を構成元素として含  
んでも良い。

## フロントページの続き

(72)発明者 中谷 健司

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内